

50

Int Cl 2

C 25 B 13/08

H 01 M 2/16

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 55 256 A 1

11

# Offenlegungsschrift 27 55 256

20

Aktenzeichen: P 27 55 256.3

22

Anmeldetag: 12. 12. 77

43

Offenlegungstag: 6. 7. 78

39

Unionspriorität:

22 23 31

13. 12. 76 Frankreich 7637503

54

Bezeichnung:

Semipermeable Membran aus Poly(2Hydroxyäthylmethakrylat) und Herstellungsverfahren für derartige Membranen

71

Anmelder:

Compagnie Generale d'Electricite S.A.;  
Institut National de Recherche Chimique Appliquee IRCHA; Paris

74

Vertreter:

Lewald, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder:

Dick, Richard, Paris; Nicolas, Louis, Neuilly-sur-Seine;  
Feuillade, Georges, Arpajon; Gadessaud, Robert,  
Massy Palaiseau (Frankreich)

DE 27 55 256 A 1

1977

COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE S.A.  
54, rue La Boétie, 75382 PARIS CEDEX 08  
Frankreich

2755256

und

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE IRCHA  
16, rue Jules César, 75012 PARIS, Frankreich

---

PATENTANSPRÜCHE  
=====

- 1 - Halbdurchlässige Membran in Form einer mikroporösen Struktur, die ein erstes Polymer und ein damit innig vermisches zweites Polymer umfaßt, wobei das erste Polymer vernetztes Poly (2-hydroxyäthylmethakrylat)-Poly HEMA - ist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das zweite Polymer ein Polymer oder eine Mischung von mehreren verschiedenen Polymeren ist, die unter der Gruppe von Polymeren ausgewählt werden, die aus Poly-oxyäthylen-Glykol, Polyvinylpyrrolidon, Polyakrylsäure, Poly-methakrylsäure, den Kopolymeren der Akryl- und Methakrylsäure, den Alkyl-Polyakrylaten und Alkyl-Polymethakrylaten und den Ko-polymeren der Alkylakrylate und Alkylmethakrylate gebildet wird.
- 2 - Membran gemäß Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß ihre mikroporöse Struktur durch Eintauchen in einen Elektrolyten wie beispielsweise wässrige 9N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung eines Films erhalten wird, dessen gewichtsmäßige Zusammensetzung wie folgt ist :

- 50 bis 90% Poly-HEMA,

- 5 bis 40% Poly-HEMA-Weichmacher, der vorzugsweise unter der Gruppe von Stoffen ausgewählt wird, die aus Äthylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyoxyäthylenglykol, Glyzerin, 2-Pyrrolidon und Methylpyrrolidon gebildet wird,

- 1 bis 30% eines zweiten Polymers oder eine Mischung aus zwei Polymeren, von denen mindestens eines in einem Elektrolyten wie beispielsweise wässriger  $9N-H_2SO_4$ -Lösung löslich ist, wobei das Polymer oder die Polymere der Mischung unter der Gruppe von Polymeren ausgewählt werden, die aus Polyoxyäthylenglykol, Polyvinylpyrrolidon, Polyakrylsäure, Polymethakrylsäure, Kopolymere der Akryl- und Methakrylsäure, Alkyl-Polyakrylate und Alkyl-Poly-methakrylate sowie den Kopolymeren der Alkylakrylate und Alkyl-Methakrylate gebildet wird.

3            Membran nach Anspruch 2, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß sie ausgehend von einem Film hergestellt wird, der durch fotochemische Polymerisation des HEMA unter Beisein anderer Filmbestandteile erhaltenes vernetztes Poly-HEMA aufweist.

4 -            Membran nach Anspruch 2, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß sie ausgehend von einem Film aus vernetztem Poly-HEMA hergestellt wird, der durch Polymerisation des HEMA unter UV-Strahlung in Beisein eines die Lichtempfindlichkeit erhöhenden Stoffes erhalten wird, der unter der Gruppe von Stoffen ausgewählt wird, die aus Uranylnitrat, Uranylazetat, Benzoin und Natrium-Anthrachinon-2-Sulfonat besteht.

5 - Membran nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ausgehend von einem mit Hilfe eines durchlässigen Filzes oder Gewebes verstärkten Films hergestellt wird.

6 - Membran nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der größte Teil des Films auf einer Seite des Filzes bzw. Gewebes angesammelt ist.

7 - Membran nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen in wässriger  $9N-H_2SO_4$ -Lösung bestimmten elektrischen Widerstand von kleiner als  $150 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  und vorzugsweise kleiner als  $100 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ , eine Permeabilität gegenüber Antimon-Trioxyd in wässriger  $9N-H_2SO_4$ -Lösung von weniger als  $0,2 \text{ mg/h}\cdot\text{cm}^2$  und vorzugsweise weniger als  $0,1 \text{ mg/h}\cdot\text{cm}^2$ , eine hohe chemische Stabilität in mit Sauerstoff angereicherter wässriger  $9N-H_2SO_4$ -Lösung sowie eine Temperaturunempfindlichkeit hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften, insbesondere in einem Temperaturbereich zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $+70^\circ\text{C}$  aufweist.

8 - Herstellungsverfahren für eine Membran nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Film in einen Elektrolyten, wie beispielsweise wässrige  $9N-H_2SO_4$ -Lösung, eingetaucht ist, der ausgehend von einer Lösung aus HEMA mit einem Gewichtsanteil von 50 bis 90%, 5 bis 40% Poly-HEMA-Weichmacher, der vorzugsweise unter der Gruppe von Stoffen ausgewählt wird, die aus Äthylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyoxyäthylenglykol, Glyzerin, 2-Pyrrolidon und Methylpyrrolidon gebildet wird, 1 bis 30% eines zweiten Polymers oder eine Mischung

aus zweiten Polymeren, von denen mindestens eines in einem Elektrolyten wie beispielsweise wässriger 9N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung löslich ist, wobei das Polymer oder die Polymere der Mischung unter der Gruppe von Polymeren ausgewählt werden, die aus Polyoxyäthylenglykol, Polyvinylpyrrolidon, Polyakrylsäure, Polymethakrylsäure, Kopolymere der Akryl- und Methakrylsäure, Alkyl-Polyakrylate und Alkyl-Polymethakrylate sowie den Kopolymeren der Alkylakrylate und Alkyl-Methakrylate gebildet wird, sowie einen die Lichtempfindlichkeit erhöhenden Stoff in einem Gewichtsanteil von 0,2 bis 2% enthält, der unter der Gruppe von Stoffen gewählt wird, die aus Uranylнитrat, Uranylazetat, Benzoin und Natrium-Anthrachinon-2-Sulfonat besteht, wobei das HEMA zur Zusammensetzung der fotochemisch unter Beisein der anderen Bestandteile der Lösung polymerisierten Lösung gehört.

9 - Verfahren nach Anspruch 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lösung in Form einer flüssigen Schicht auf eine einen saugfähigen Träger bedeckende Polytetrafluoräthylen- bzw. Polyäthylenterephthalatfolie gegossen wird und dann bei Umgebungstemperatur oder einer höheren Temperatur einer UV-Strahlung ausgesetzt wird, um das HEMA im Beisein der übrigen Lösungsbestandteile zu polymerisieren.

10 - Verfahren nach Anspruch 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß ein durchlässiger Filz bzw. ein durchlässiges Gewebe auf einen seinerseits mit einer Polytetrafluoräthylen- bzw. Polyäthylenterephthalatfolie bedeckten saugfähigen Träger gelegt wird, daß dann der Filz bzw. das Gewebe mit der Lösung imprägniert wird, worauf die Lösung zur in Berührung mit der Folie stehenden Seite des Filzes bzw. des Gewebes

diffundiert und daß schließlich das Ganze einer UV-Strahlung ausgesetzt wird.

11 - Verfahren nach Anspruch 10, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Belichtung mit UV-Strahlung  
unmittelbar nach Imprägnieren des Filzes bzw. des Gewebes mit  
der Lösung erfolgt.

12 - Verfahren nach Anspruch 8, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß ein durchlässiger Filz bzw.  
ein durchlässiges Gewebe vor der Belichtung mit UV-Strahlung  
auf die Lösung gelegt wird, so daß sich ein durch den Filz bzw.  
das Gewebe verstärkter Film ergibt.

SEMIPERMEABLE MEMBRAN AUS POLY(2-HYDROXYÄTHYL-  
METHAKRYLAT) UND HERSTELLUNGSVERFAHREN FÜR  
DERARTIGE MEMBRANEN

---

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Membranen aus Poly(2-Hydroxyäthylmethakrylat), die als Ionen-separatoren bei elektrochemischen Reaktionen, insbesondere bei Bleiakkumulatoren, eingesetzt werden können. Sie betrifft eine Membran gemäß dem Oberbegriff des Hauptanspruchs sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Durch die Diffusion von bei der Korrosion der Elektroden-gitter entstehenden Antimonylionen  $SbO^+$  von der positiven Platte  $PbO_2$  zur negativen Platte Pb entsteht auf der negativen Platte ein Antimonniederschlag, der zu einer verminderten Ladeleistung des Akkumulators durch Erniedrigung der Wasserstoffpolarisation führt. Dadurch kommt es für den Akkumulator zu Leistungsminderung, vor allem hinsichtlich seiner Lebensdauer.

Die Verwendung von Antimon in einem Anteil von 4 bis 6% in den Elektrodengittern ist zum Teil durch die Notwendigkeit bedingt, eine gute Fließfähigkeit während des Formgießens sowie eine ausreichende Härte für die Bleiantimonlegierung nach der Verfestigung zu erreichen. Man hat auch schon das Antimon durch Kalzium in Anteilen von 0,065 bis 0,090% ersetzt, jedoch konnten so nicht alle Probleme gelöst werden, da neben der vorgenannten mechanischen Wirkung Antimon eine komplexe elektrochemische Rolle bei der Wirkungsweise der aktiven Masse ( $PbO_2$ ) spielt, indem es insbesondere den Übergang von der  $PbO_2$ - $\alpha$ -Variante zur feiner verteilten und aktiveren  $PbO_2$ - $\beta$ -Variante ermöglicht. Das Problem, das Antimon im positiven Abteil zurückzuhalten, bleibt somit

bestehen, folglich auch das Interesse an  $\text{SbO}^+$ -selektiven Membranen, wobei das  $\text{SbO}^+$  eine stabile Form des Antimons in sehr saurem oxydierendem Milieu ( $9\text{N-H}_2\text{SO}_4$ ) darstellt.

Untersuchungen über den Elektrolyten bei Bleiakkumulatoren betreffen im allgemeinen andere Aspekte der Aufgaben der Separatoren (chemische Festigkeit, Zurückhalten des Elektrolyten und elektrische Leitfähigkeit), während die Funktionsweise als selektive Abschirmung nur sekundär erscheint.

Die in den Artikeln "Rôle et utilisation des membranes en électrochimie et en électrotechnique" von G. FEUILLADE und M. JACQUIER, Entropie, 49 (Januar 1973), Seite 21, und "Die Wirkung von Separatoren auf die Antimonwanderung in Bleibatterien", Electrochim. Acta (1965) 9, Seite 55, von ZEHENDE, HERMANN, LEIBSSLE beschriebenen Arbeiten über poröse Separatoren (mit Füllstoffen versehenes PVC oder PVC ohne Füllstoffe) sowie die im Artikel "Battery Materials", Noyes Data Corp. (1970), Seiten 7, 24, 104 von P. CONRAD beschriebenen Arbeiten über gelierte Elektrolyten wurden ebenfalls unter diesem Gesichtspunkt durchgeführt, und eine systematische Erforschung von selektiven hochporösen Separatoren gibt es praktisch nicht. Selbst bei Untersuchungen zum Antimontransfer wurden stets poröse Separatoren betrachtet, die nur rein geometrische Krümmungswirkungen aufweisen.

Es ist daher wichtig, nichtporöse oder extrem mikroporöse Membranen herstellen zu können, deren Trenneffekt auf hochselektive chemische oder ionische Wechselwirkungen zurückzuführen ist und zwischen denen der Durchgang der  $\text{H}^+$ -Ionen vorzugsweise durch Lösung oder Diffusion und weniger durch viskoses Fließen erfolgt. Da die Membranen eine relativ hohe Lebensdauer im betrachteten Milieu besitzen müssen, muß das verwendete Polymer der sauren Hydrolyse und der Oxydation gut widerstehen.

809827/0670

./.



Weiter müssen diese Membranen ausreichend gute mechanische Eigenschaften sowohl in trockenem als auch in feuchtem Zustand aufweisen, damit sie eine bequeme Handhabung ohne Reißgefahr während ihres Transports in das saure Milieu gestatten. Daher ist es besonders vorteilhaft, wenn derartige Membranen mit einer Stützstruktur in Form eines makroporösen Bauteils aus Polypropylen, aus PCV, Glasfaser oder einem anderen hochfesten Material hergestellt werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Membran aus Poly(2-Hydroxyäthylmethakrylat), abgekürzt Poly-HEMA genannt, herzustellen, die der oben angegebenen Verwendung zugeführt werden und die folgenden Eigenschaften besitzen soll :

- Eine stark mikroporöse Struktur, deren mittlerer Porendurchmesser kleiner als etwa 20 Å ist. Diese Struktur ist dadurch gekennzeichnet, daß sie  $H^+$ -Ionen und folglich elektrischen Strom durch die Membran läßt und dabei gleichzeitig die für die Verringerung der Leistung des Akkumulators verantwortlichen  $SbO^+$ -Ionen zurückhält, wobei der elektrische Widerstand der in eine wässrige 9N- $H_2SO_4$ -Lösung getauchten Membran unter  $150 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  liegt und die Permeabilität der Membran gegenüber  $Sb_2O_3$  kleiner als  $0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$  bleibt.

- Eine hohe chemische Stabilität, durch die die Membranen der sauren Hydrolyse und der Oxydation widerstehen können und über lange Zeit hinweg ihre elektrische Leitfähigkeit und ihre  $SbO^+$ -Ionenselektivität beibehalten können.

- Eine relative Temperaturunempfindlichkeit, durch die die Membranen ihre mechanischen Eigenschaften in einem zwischen  $-20$  und  $+70^\circ\text{C}$  liegenden Temperaturbereich wahren können.

Vorteilhaft wäre es zudem, wenn die Membranen fest auf einer makroporösen Unterlagen anhaften, die die Membranen halten

809827/0670

und deren bequeme Handhabung erlauben sollen. Die Membrane und die Unterlage bilden unter diesen Bedingungen eine Verbundmembran, deren mechanische Eigenschaften (Biegefähigkeit, Bruchfestigkeit usw.) im allgemeinen besser sind als für die Membrane und die Unterlage je allein. Diese Aufgaben werden durch die Membran gemäß Hauptanspruch gelöst.

Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Membran sowie des Herstellungsverfahrens für eine solche Membran wird auf die Unteransprüche verwiesen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Membran polymerisiert man bei Umgebungstemperatur oder bei einer höheren Temperatur auf fotochemischem Wege 2-Hydroxyäthylmethakrylat (abgekürzt HEMA) unter Mitwirkung eines Weichmachers und eines im Reaktionsmilieu, bei dem es sich hier um eine wässrige  $9N-H_2SO_4$ -Lösung handelt, löslichen oder unlöslichen Polymers oder besser noch unter Mitwirkung einer Mischung eines in dem genannten Milieu löslichen Polymers und eines in dem genannten Milieu unlöslichen Polymers. Durch die Wirkung des Weichmachers wird die Struktur der Membranen lockerer aufgrund der Vergrößerung der zwischenmolekularen Abstände der Poly-HEMA-Ketten und der Verringerung des Vernetzungsgrades. Daraus ergibt sich eine bessere elektrische Leitfähigkeit der Membran. Außerdem dient der Weichmacher dazu, der Membran Elastizität und Weichheit zu verleihen, ohne die sie in trockenem Zustand brüchig wäre. Durch die Hinzufügung eines Polymers zur HEMA-Lösung wird ihre Viskosität erhöht, so daß die zur Herstellung von Membranen übliche Technik eingesetzt werden kann, die darin besteht, die Lösung auf einen ebenen Träger mit Hilfe eines Abstreiforgans aufzutragen. Durch die Anwesenheit des Polymers wird darüber hinaus die Polymerisation des HEMA in einer dünnen Schicht von 50 bis 200  $\mu$  Stärke erleichtert.

809827/0670

Falls das der HEMA-Lösung zugesetzte Polymer in wässriger 9N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung löslich ist, kann es teilweise aus der Membran herausdiffundieren und deren Porosität und somit die elektrische Leitfähigkeit erhöhen.

Dieses Polymer kann jedoch nicht vollkommen aus der Membran herausdiffundieren, da das HEMA die Tendenz hat, mit ihm zu polymerisieren und unter UV-Strahlung mit ihm ein Pfropf-Polymerisat zu bilden. Trotzdem kann durch das Vorhandensein dieses Polymers in der Membran die elektrische Leitfähigkeit erhöht werden, da der Quellgrad der Membran erhöht wird.

Falls das der HEMA-Lösung zugesetzte Polymer in der wässrigen 9N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung unlöslich ist, bleibt dieses Polymer vollständig in der Membran. Daher muß dieses Polymer so gewählt werden, daß es die mechanische Festigkeit und chemische Stabilität der Membran vergrößert. Vorzugsweise wählt man dieses Polymer unter denjenigen, die die Haftung der Membran auf den verwendeten Verstärkungshaltern (Polypropylen-Filze oder Glasfaserfilze) verstärken.

Schließt man in der HEMA-Lösung eine Mischung dieser beiden Polymer-Typen ein, so kann man der Membran zugleich eine annehmbare elektrische Leitfähigkeit und eine gute chemische Stabilität verleihen. Je nach Zusammensetzung der Mischung dieser beiden Polymertypen ist die eine oder andere der genannten Eigenschaften vorherrschend.

Folgende allein oder gemischt verwendete Weichmacher sind für die Herstellung von erfindungsgemäßen Membranen geeignet :

- Zweiwertige Alkohole wie beispielsweise Äthylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyoxyäthylenglykol,

- dreiwertige Alkohole wie Glyzerin, Triäthanolamin,
- 2-Pyrrolidon, Methylpyrrolidon.

Der dem HEMA zugesetzte Weichmacheranteil beträgt zwischen 5 und 40 Gewichtsprozenten bezogen auf das HEMA.

Bei den der HEMA-Weichmacher-Mischung beizusetzenden Polymeren muß unterschieden werden zwischen denen, die in der wässrigen 9N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung löslich, und denen, die in diesem Milieu nicht löslich sind. Zur ersten Kategorie gehören die folgenden Polymere :

Polyoxyäthylen-Glykol, Polyvinylpyrrolidon.

Zur zweite Kategorie gehören :

Polyakrylsäure und Polymethakrylsäure, die Kopolymere der Akrylsäure und der Methakrylsäure, die Akryl-Polyakrylate sowie die Kopolymere der Alkyl-Akrylate und Alkylmethakrylate.

Der Anteil der zum HEMA zuzusetzenden Polymere liegt zwischen 1 und 30 Gewichtsprozenten.

Als die Lichtempfindlichkeit steigernde Komponenten können Uranylsalze wie beispielsweise Uranylнитrat und Uranylazetat, organische Verbindungen wie Benzoin, Natrium p-toluol-Sulfonat unter Beisein von Methylenblau, Natrium-Anthrachinon-2-Sulfonat und andere zugesetzt werden.

Zur Verstärkung der Membran verwendet man einen sehr durchlässigen Filz oder ein Gewebe, das aus einem gegenüber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Sauerstoff hochfesten Material besteht. In bestimmten Fällen kann es vorteilhaft sein, diese Membranen so herzustellen, daß der größte Teil des Poly-HEMA sich auf einer Seite des Filzes oder des Gewebes ansammelt. Die verstärkte Membran muß in diesen Fällen auf einer Seite einer dünnen mikroporösen Poly-HEMA-Film

und auf der anderen Seite eine grüßtentils aus Filz oder Gewebe bestehende makroporöse Schicht aufweisen. Eine derartige Anordnung kann auf folgende Weise erhalten werden :

Man legt auf eine Polytetrafluoräthylen- oder Polyäthylenterephthalat-Folie, die ihrerseits auf einem unter Saugwirkung stehenden Träger liegt, den Filz oder das Gewebe. Anschließend imprägniert man den Filz bzw. das Gewebe mit der HEMA-Lösung mit Hilfe eines Pinsels oder einer Rolle (vorzugsweise aus Silikon-Kautschuk). Dann wartet man einige Minuten, damit die Lösung zu der mit der Folie in Berührung stehenden Seite des Filzes bzw. des Gewebes hin diffundieren kann, bevor man die gesamte Anordnung UV-Strahlung aussetzt. Zur leichteren Imprägnierung des Filzes kann die HEMA-Lösung mit einem flüchtigen Lösungsmittel wie beispielsweise Methanol, Äthanol, Azeton und anderen verdünnt werden. Soll dagegen die Membran gleichmäßig im Filz bzw. Gewebe verteilt sein, so benutzt man eine höherviskose Lösung und läßt die UV-Strahlung unmittelbar nach der Imprägnierung auf den imprägnierten Filz bzw. auf das imprägnierte Gewebe einwirken, so daß die Lösung sich nicht an der Trennstelle zwischen Filz bzw. Gewebe und Folie ansammeln kann.

Ein anderes Verfahren, bei dem die beschriebene Struktur erhalten werden kann, besteht darin, eine ziemlich dicke HEMA-Lösung mit Hilfe eines Aufstreichorgans auf einer einen unter Saugwirkung stehenden Träger bedeckenden Folie der oben bezeichneten Art zu verstreichen und den Filz auf die so gebildete Schicht zu legen. Wegen der starken Viskosität der Lösung dringt der Filz nur teilweise in die Lösung ein. Anschließend wird das Ganze einer UV-Strahlung ausgesetzt. Verringert man die Viskosität der Lösung,

so dringen der Filz bzw. das Gewebe tiefer in die Lösung ein, und man erhält dadurch nach der HEMA-Polymerisation eine gleichmäßigere Verteilung der Membran innerhalb des Filzes bzw. des Gewebes.

Es ist wichtig, daß die Membran am Filz bzw. Gewebe haftet. Es läßt sich eine Abnahme der Haftwirkung feststellen, wenn der dem HEMA zugesetzte Anteil an in  $9N-H_2SO_4$ -Lösung löslichem Polymer vergrößert wird. Der nicht zu überschreitende Grenzwert hängt von der Molekularmasse des Polymers ab.

Der elektrische Widerstand der wie oben hergestellten Membranen wurde gemessen, indem ein Probestückchen der Membran zwischen zwei Abteilen einer Meßzelle angeordnet wird, die mit einer wässrigen  $9N-H_2SO_4$ -Lösung gefüllt ist. Man mißt dann den Potentialunterschied zwischen den beiden Seiten der Membran in Abhängigkeit von der durch die Membran fließenden Stromstärke. Von dem so erhaltenen Widerstand wird der auf dieselbe Weise bei nicht vorhandener Membran bestimmte Widerstand abgezogen. Die den Strom abgebenden Elektroden bestehen aus Blei, während die zur Messung des Potentialunterschieds zwischen den beiden Membranseiten dienenden Elektroden aus Quecksilber und Quecksilbersulfat bestehen.

Die Permeabilität der Membranen hinsichtlich des  $Sb_2O_3$  wurde gemessen, indem ein Probestück der Membran zwischen zwei Abteilen einer Zelle angeordnet wird, von denen das eine Abteil eine mit  $Sb_2O_3$  gesättigte wässrige  $9N-H_2SO_4$ -Lösung und das andere Abteil eine wässrige  $9N-H_2SO_4$ -Lösung enthält. Man bestimmt die  $Sb_2O_3$ -Menge, die in das letztere Abteil gelangt, durch periodische Entnahme einer kleinen Lösungsmenge und durch quantitative Be-

stimmung des  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mit einem Kaliumjodid-Askorbinsäureragenz. Dieses Reagenz nimmt eine gelbe Farbe an, wenn dreiwertiges Antimon vorhanden ist. Die Intensität dieser Färbung wird mit einem UV-Spektrofotometer nach der von A. ELKIND, K.H. GAYER, D.F. BOLTZ in Analytical Chem. Bd. 25, Nr. 11 (1953 1744) beschriebenen Methode bestimmt.

#### Beispiel 1

Man verwendet eine folgendermaßen zusammengesetzte

Lösung :

84% HEMA

10% Glyzerin

4% Akrylat-Methakrylat-Kopolymer

2% Uranyl nitrat.

Diese Lösung wird mit Hilfe eines Aufstreichorgans auf eine ebene Oberfläche (beispielsweise saugfähiger Träger) aufgebracht, der mit einer Polyäthylenterephthalat-Folie bedeckt ist; die so erhaltene Lösungsschicht wird etwa 2 bis 5 Minuten lang der UV-Strahlung einer 400 W-Quecksilberdampf-Metalljodidlampe ausgesetzt, die in einer Entfernung von etwa 30 cm von der Beschichtungsfläche angeordnet ist. Fünf bis zehn Minuten nach dieser Belichtung kann die Membran von der Folie abgezogen werden. Ihre Dicke beträgt 160 Mikron.

Nach 48-stündigem Eintauchen in eine wässrige  $9\text{N-H}_2\text{SO}_4^-$  Lösung zeigt die Membran einen elektrischen Widerstand von  $140\text{m}\Omega/\text{cm}^2$  und eine Permeabilität gegenüber  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  von  $0,026\text{ mg/h.cm}^2$ .

Nach 97-stündigem Eintauchen in eine wässrige  $9\text{N-H}_2\text{SO}_4^-$  Lösung, die auf einer Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  unter Wasserstoffeinblasen gehalten wurde, beträgt der elektrische Widerstand der

Membran  $95 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  und ihre Permeabilität gegenüber  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $0,028 \text{ mg/h.cm}^2$ .

#### Beispiel 2

Man stellt gemäß dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren eine  $200 \mu$  dicke Membran her, indem man eine folgendermaßen zusammengesetzte Lösung verwendet :

- 78% HEMA
- 18% Äthylenglykol
- 3% Akrylat-Methakrylat-Kopolymer
- 1% Uranyl nitrat.

Nach 2-tägigem Eintauchen in eine wässrige  $9\text{N-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung besitzt die Membran einen elektrischen Widerstand von  $130 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  und eine Permeabilität gegenüber  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  von  $0,015 \text{ mg/h.cm}^2$ .

Nach 47-tägigem Eintauchen in eine wässrige  $9\text{N-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, die auf eine Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  unter Sauerstoffeinblasung gehalten wurde, beträgt der elektrische Widerstand der Membran  $95 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  und ihre Permeabilität gegenüber  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $0,015 \text{ mg/h.cm}^2$ .

#### Beispiel 3

Es wird eine  $200 \mu$  dicke Membran gemäß dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt, indem eine folgendermaßen zusammengesetzte Lösung verwendet wird :

- 75% HEMA
- 21% Äthylenglykol
- 3% Akrylat-Methakrylat-Kopolymer
- 1% Uranyl nitrat.



Nach 2-tägigem Eintauchen in eine wässrige  $9N-H_2SO_4$ -Lösung beträgt der elektrische Widerstand der Membran  $112 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  und ihre Permeabilität gegenüber  $Sb_2O_3$   $0,014 \text{ mg/h.cm}^2$ .

Nach einem 47-tägigem Eintauchen der Membran in eine wässrige  $9N-H_2SO_4$ -Lösung, die auf einer Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  unter Sauerstoffeinblasen gehalten wurde, betragen die entsprechenden Werte  $82 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  und  $0,014 \text{ mg/h.cm}^2$ .

#### Beispiel 4

Es wird eine  $150 \mu$  dicke Schicht gemäß dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt, indem eine folgendermaßen zusammengesetzte Lösung verwendet wird :

68% HEMA

10% Polyoxyäthylen-Glykol mit einer molekularen Masse von 15.000

1% Akryl-Methakryl-Kopolymer

20,3% Äthylenglykol

0,7% Uranylnitrat.

Der elektrische Widerstand der Membran beträgt dann  $80 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  und ihre Permeabilität gegenüber  $Sb_2O_3$   $0,040 \text{ mg/h.cm}^2$ .

#### Beispiel 5

Es wird folgende Lösung hergestellt :

69% HEMA

29% Äthylenglykol

1% Polyoxyäthylen-Glykol mit einer molekularen Masse von 2000

1% Uranylnitrat.

Mit dieser Lösung wird ein  $200 \mu$  dicker Polypropylenfilz so imprägniert, daß 24 g dieser Lösung über eine  $120 \text{ cm}^2$  große Filzfläche verteilt werden. Um eine homogene Verteilung der Lösung

zu erreichen, wird sie mit Äthanol verdünnt. Die Imprägnierung erfolgt gemäß der weiter oben beschriebenen Methode.

Die Dicke der nach Bestrahlung des imprägnierten Filzes während einiger Minuten mit UV-Licht erhaltenen verstärkten Membran beträgt 290 Mikron. Ihr elektrischer Widerstand beträgt  $155 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  und ihre Permeabilität gegenüber  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  beträgt  $0,048 \text{ mg/h.cm}^2$ .

#### Beispiel 6

Es wird eine gewichtsmäßig folgendermaßen zusammengesetzte Lösung hergestellt :

68,2% HEMA

25,7% Äthylenglykol

5,5% Akryl-Methakryl-Kopolymer

0,6% Uranylnitrat.

Diese Lösung wird mit Hilfe eines geeigneten Organs auf einem ebenen saugfähigen Träger verteilt, der mit einer Polyäthylenterephthalat-Folie bedeckt ist. So erhält man eine gleichmäßig dicke Schicht von etwa 200 Mikron Stärke, auf die man einen Polypropylenfilz legt, der teilweise in die Lösung eindringt. Anschließend setzt man das Ganze einige Minuten lang einer UV-Strahlung aus, wie es unter Bezugnahme auf Beispiel 1 beschrieben wurde.

Die Gesamtstärke der nach Polymerisation des HEMA erhaltenen verstärkten Membran beträgt 280 Mikron. Der elektrische Widerstand und die Permeabilität gegenüber  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  der Membran betragen  $95 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  bzw.  $0,087 \text{ mg/h.cm}^2$ .

Nach einem 41-tägigen Aufenthalt der Membran in einer wässrigen  $9\text{N-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, die auf einer Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  unter Sauerstoffeinblasen gehalten wurde, ergeben sich als Werte  $70 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  bzw.  $0,075 \text{ mg/h.cm}^2$ .

x

x